

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-259079

(43)Date of publication of application : 08.10.1993

(51)Int.Cl. H01L 21/203  
 C30B 23/08  
 H01L 21/263  
 H01L 27/15  
 H01S 3/18

(21)Application number : 04-088159

(71)Applicant : NEC CORP

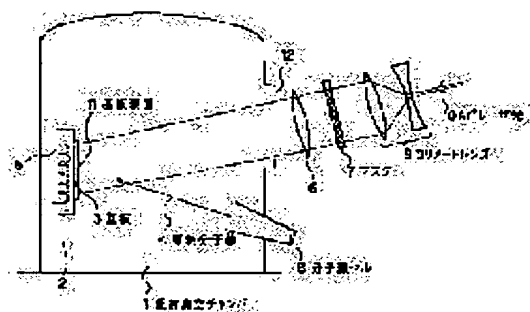
(22)Date of filing : 12.03.1992

(72)Inventor : HINO ISAO

**(54) SEMICONDUCTOR GROWTH METHOD AND MANUFACTURE OF SEMICONDUCTOR LASER****(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To enhance a III-V compound semiconductor film in controllability and reproducibility of characteristics by a method wherein semiconductor crystal is made to grow at a specified temperature, and a growth substrate is irradiated with light rays or an electron beam.

**CONSTITUTION:** A GaAs substrate 3 is placed on a molybdenum block 2. The molybdenum block 2 is arranged inside an ultrahigh vacuum chamber 1, a molecular beam source of Ga, In, P, or the like is mounted in a molecular beam cell 8, and the surface 11 of the substrate 3 is irradiated with a material molecular beam 4 emitted from the beam cell 8. The substrate 3 is heated by a heater 5 and kept at 650° C or below. On the other hand, Ar<sup>+</sup> laser light 10 is cast through a collimator lens 9 onto a mask 7 having a pattern. The light past the mask passes through a lens 6 and a window 12 of the chamber 1 and forms the image of the mask pattern on the surface of the substrate. By this setup, a natural supper lattice high in reproducibility, controllability, and crystallinity can be obtained.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

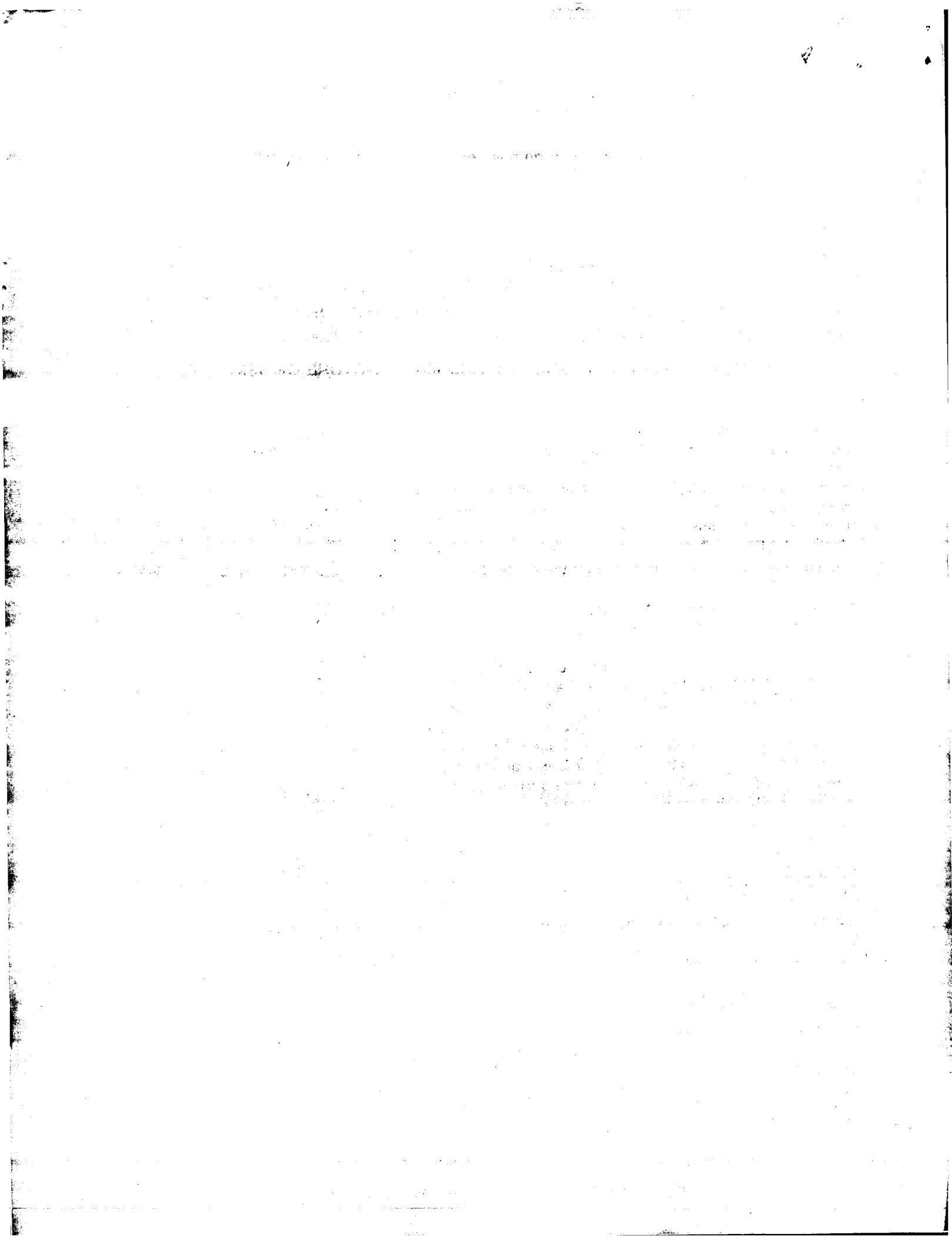
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]



(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-259079

(43)公開日 平成5年(1993)10月8日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/203	M	8422-4M		
C 3 0 B 23/08	M	9040-4G		
H 0 1 L 21/263		8617-4M		
27/15		8934-4M		
H 0 1 S 3/18				

審査請求 未請求 請求項の数8(全 6 頁)

(21)出願番号 特願平4-88159

(22)出願日 平成4年(1992)3月12日

(71)出願人 000004237

日本電気株式会社  
東京都港区芝五丁目7番1号

(72)発明者 日野 功

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株  
式会社内

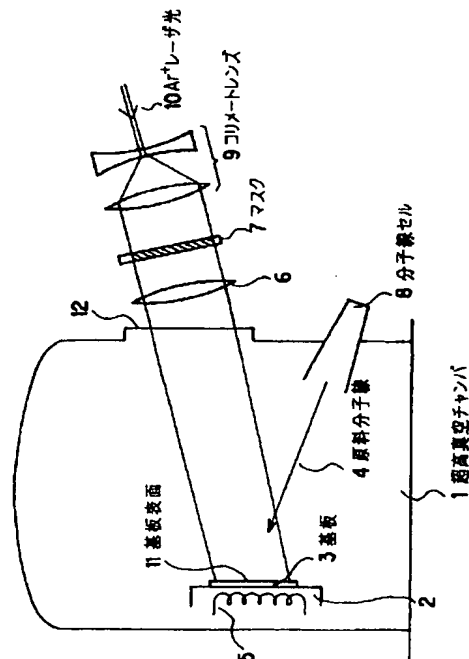
(74)代理人 弁理士 本庄 伸介

(54)【発明の名称】 半導体成長方法および半導体レーザの製造方法

(57)【要約】

【目的】 再現性・制御性良く高結晶品質の化合物半導体自然超格子を形成する。さらに、制御性良く選択的に自然超格子を形成し、高性能の半導体レーザを作製する。

【構成】 結晶中に自然超格子の形成された3元以上の元素から成るⅢⅢⅢ-V化合物半導体中を分子線エビタキシャル法(MBE法)で成長するにあたり、基板をMBE真空チャンバ中に保持し、外部より光導入窓を通して基板表面に光を照射する。或いは同様の構成で、真空チャンバ内に電子線発生源を設置して基板表面に電子線を照射する。光照射の場合はフォトリソ、電子線の場合は電子線走査により基板面内に照射選択性をもたせる。また、この選択性を利用して高出力半導体レーザ、光集積半導体レーザなどの高機能半導体レーザを作製する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 3元以上の元素から成るⅢⅢⅢ-V化合物半導体中に、ⅢⅢⅢ族またはV族の副格子上に1分子層毎の超格子を含む半導体膜を分子線エビタキシャル法で形成する工程において、半導体結晶の成長温度を650℃以下とし、かつ成長基板上に光または電子線を照射することを特徴とする半導体成長方法。

【請求項2】 光または電子線の照射領域と非照射領域とを成長基板上に選択的に設けたことを特徴とする請求項1に記載の半導体成長方法。

【請求項3】 ⅢⅢⅢ族原子として、ガリウム、アルミニウム又はインジウムのうちの2つ以上の元素を含む請求項1又は2に記載の半導体成長方法。

【請求項4】 ⅢⅢⅢ族元素の原料を有機金属化合物とすることを特徴とする請求項1、2又は3に記載の半導体成長方法。

【請求項5】 3元以上の元素から成るⅢⅢⅢ-V化合物半導体中に、ⅢⅢⅢ族またはV族の副格子上に1分子層毎の超格子を含む半導体膜を分子線エビタキシャル法で形成する工程において、半導体結晶の成長温度を650℃以下とし、かつ成長基板上に光または電子線を照射し、光または電子線の照射領域と非照射領域とを成長基板上に選択的に設け、光または電子線の照射領域を半導体レーザの励起領域とし、非照射領域を半導体レーザの非励起領域としたことを特徴とする半導体レーザの製造方法。

【請求項6】 ストライプ両端に接する端面の両方または片方の近傍を非励起領域とし、他のストライプ部を励起領域とした請求項5に記載の半導体レーザの製造方法。

【請求項7】 ⅢⅢⅢ族原子として、ガリウム、アルミニウム又はインジウムのうちの2つ以上の元素を含む請求項6に記載の半導体レーザの製造方法。

【請求項8】 ⅢⅢⅢ族元素の原料を有機金属化合物とすることを特徴とする請求項5、6又は7に記載の半導体レーザの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ⅢⅢⅢ-V族化合物半導体膜の性質を制御するための製造方法、さらにはこのⅢⅢⅢ-V族化合物半導体を用いた半導体レーザの性能改善の為に製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 ⅢⅢⅢ-V族化合物単結晶薄膜の成長方法として分子線エビタキシャル法(MBE法)が従来技術としてある。この方法によると、例えば(001)GaAs基板上にGa<sub>0.5</sub>In<sub>0.5</sub>Pを成長した場合、その成長条件に依存して[-111]方向或いは[1-11]方向に1分子層毎の超格子(自然超格子と呼ばれる)のできることがあることが知られている(ジャーナ

ル・オブ・クリスタル・グロウス 第105巻 p. 116-123 (Journal of Crystal Growth vol. 105, pp116-123, 1990))。また結晶の組成を一義的に定めても、この自然超格子の形成状態に対応して、そのエネルギーギャップが変化する。MBE法による成長条件とエネルギーギャップの関係の一例を図4に示す。

【0003】 これは、MBE法により成長したGa<sub>0.5</sub>In<sub>0.5</sub>Pのエネルギーギャップ値の成長温度依存性である。V族/ⅢⅢⅢ族分子線フラックス比10の場合を示す。破線が光照射のない従来法による結果である。エネルギーギャップ値は、成長温度に応じて約1.84eVから約1.91eVの値をとる。この関係は成長装置の違いや、基板配置や原料配置の構成、或いは、原料が固体の場合と気体の場合の違い等に応じて変化する。

【0004】 また一方、AlGaInP系の高出力ウィンドウ型可視光(波長680nm帯)半導体レーザ(特願昭62-171525号)においては、AlGaInP系半導体のエネルギーギャップが、不純物の存在により異なることを利用している。つまり、半導体レーザの共振器端面を含むその近傍にのみ亜鉛等の不純物を拡散して、この領域のエネルギーギャップを大きくし、この領域での光吸収を抑制することにより端面の臨界光出力を増加させている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 前述の従来技術によれば、次に述べるが如くいくつかの問題点をもつ。まず第1に、「従来の技術」の項で述べたように、成長条件と半導体膜のエネルギーギャップの関係が成長装置により異なるなど再現性に乏しいこと、またある特定の自然超格子の形成状態を与えるための成長条件或いはエネルギーギャップを与えるための成長条件の許容範囲が狭いことなどの問題がある。また、第2には、一定の成長条件を与えると、自然超格子の形成状態、或いはエネルギーギャップの値は、半導体膜の面内で場所によらずほぼ一定となり、面内で空間的にそれらの分布をつくることは困難である。

【0006】 このため、従来技術によるウィンドウ型半導体レーザに見られるように、活性領域の一部にバンドギャップエネルギーの異なる領域を形成するには、不純物拡散などの方法をとらねばならず、この場合、不純物拡散による結晶品質劣化、制御性・再現性不良などの問題を伴っていた。従来技術は以上述べたが如く、いくつかの欠点を有していた。

【0007】 そこで本発明の目的は、結晶成長や材料の性質を利用して上述の欠点を除き、より制御性・再現性よくⅢⅢⅢ-V族化合物半導体膜の特性を制御する製造方法を与え、かつまた、このⅢⅢⅢ-V族化合物半導体を用いた半導体レーザの性能改善のための製造方法を与えるものである。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】この発明の要旨とするところは、3元以上の元素から成るⅢⅢⅢ-Ⅴ族化合物半導体中に、ⅢⅢⅢ族或いはⅤ族の副格子上に1分子層毎の超格子、つまり自然超格子を含む半導体膜をMBE法で形成する過程において、その成長温度を約650℃以下とし、かつ成長基板上に光を照射することである。また、同様な自然超格子をMBE法で形成する過程において、その成長温度を約650℃以下とし、かつ成長基板上に電子線を照射することが第2の要旨である。さらに、自然超格子形成領域を含む半導体レーザ素子作製の結晶成長にあたって、基板面内に選択的に光或いは電子線を照射することが本発明の第3の要旨である。自然超格子形成の結晶成長に際し、基板に光或いは電子線を照射することが重要である。

【0009】結晶成長中に自然超格子を形成させ本発明の効果を利用させ得るⅢⅢⅢ-Ⅴ化合物は、結晶中でⅢⅢⅢ族原子とⅤ族原子間の結合長が互いに異なる2種以上の組をもつもので、GaInP, AlGaInP, AlInP, AlInAs, GaInAs, AlGaInAs, GaInPAs, GaAsSb, GaInAsSb等多数あり、いずれの場合にも適用される。

## 【0010】

【作用】結晶中でⅢⅢⅢ族原子とⅤ族原子間の結合長が互いに異なる2種以上の組をもつ3元以上のⅢⅢⅢ-Ⅴ化合物混晶は、その結晶成長条件に応じて[111]方向又は[1-11]方向に構成原子が交互に並ぶことにより、自然超格子が形成され、それにより、結晶の性質、特にエネルギーギャップの変化することが知られている。図4は[従来の技術]の項で述べたように、MBE法により成長したGa<sub>0.5</sub>In<sub>0.5</sub>Pのエネルギーギャップの成長温度依存性である。破線は、光照射或いは電子線照射のない場合である。結晶中ⅢⅢⅢ族又はⅤ族の副格子上に乱雑に原子の配列されている時は、大きなエネルギーギャップ値をとり、自然超格子の秩序性が高いときにエネルギーギャップは小さな値をとる。また、自然超格子はある温度条件のもとで、基板表面上の原子ステップが広がる形で成長する場合に秩序性高く形成されと考えられている。(第38回応用物理学関係連合講演会30a-ZG-5, 1991年)。図4中高温領域でエネルギーギャップが大きくなるのは、結晶成長時大きな原子の運動エネルギーのため、結晶中原子の秩序性が維持できず、副格子上的配列が乱雑になるためと考えられている。また、一方、破線で示されるように低温領域でエネルギーギャップが大きくなるのは、結晶成長時、基板表面での原子の易動度が小さく、十分に長くステップの伸びる成長が行われず、自然超格子秩序領域が広がりにくくなるためと考えられている。ここで、前述の低温領域の成長条件において、成長中、同時に基板上に光を照射すると、基板表面上で、原料分子或いは構成原子の易動度

が増加し、このような条件下でもステップの伸びる成長が起こり易くなる。このために自然超格子が形成されて、エネルギーギャップは小さくなる。その結果光の照射下ではGa<sub>0.5</sub>In<sub>0.5</sub>Pのエネルギーギャップは図4の実線で示されたような成長温度依存性を示す。また、成長中、同時に基板表面に電子線を照射すると、同様の現象が起こり、Ga<sub>0.5</sub>In<sub>0.5</sub>Pのエネルギーギャップの成長温度依存性は概略、図4の実線の如きとなる。また、光照射或いは電子線照射により、基板表面分子又は原子の易動度を高めると、低温でも高品質の結晶が得られるという利点がある。電子線照射の場合は、光照射の場合と較べ、電子線を高速で走査して、直線微細なパターンを基板上に描画できるという利点を持っている。作用については、GaInPの例で説明したが、一般にAlGaInPその他AlGaInAs, GaInPAsなどの材料についても同様の結果が得られる。

## 【0011】

【実施例】次に図面を参照して本発明の実施例を説明することにより、本発明の構成を一層具体的に示す。図1は本発明の実施例を模式的に示した図である。GaAs基板上にGa<sub>0.5</sub>In<sub>0.5</sub>PをMBE法により成長する場合について示す。GaAs基板3をモリブデン製ブロック2上に載置する。これを超高真空チャンバ1内に配置する。Ga, In, P等の分子線源を複数個の分子線セル8に装填し、ここより原料分子線4として基板3の表面11上に照射する。基板3は、ヒータ5により加熱する。一方、Ar<sup>+</sup>レーザを光源とするレーザ光10を、コリメートレンズ9を通して、基板上に選択的に光を照射すべくパターンの描かれたマスク7にあてる。このマスクパターンをレンズ6により真空チャンバ1への光導入部の窓12を通して基板3の表面11に結像させ基板表面にマスク7のパターンに対応して光を照射させる。この時基板温度を500℃、V/ⅢⅢⅢ比を10とすると、図4からわかるように、光照射部のエネルギーギャップは1.845eV、光の照射されない部分のエネルギーギャップは1.875eVとなり、両者の間で30meVのエネルギーギャップ差が生ずる。光照射用の光源としては、Ar<sup>+</sup>レーザでなくても、多のHe-Neレーザ、He-Cdレーザ、ArFレーザ、XeFレーザ等レーザの種類を問わない。

【0012】第2の実施例を図2に示す。光の照射機構がなく、電子線の照射機構を備えている点が第1の実施例と異なるが、他は第1の実施例と同じである。電子線の照射機構は図2中電子線源13、加速電極15、偏向電極14より成る。ここより出射された電子線12は基板表面11に達し、偏向電極14にかかる電圧を変化させることによりその面上で走査される。Ga<sub>0.5</sub>In<sub>0.5</sub>Pの成長温度が500℃の時成長速度に対し、十分に高速で走査させることにより、電子線照射部のみ、そのエネルギーギャップ値を1.845eVと低めることができ

る。この場合、第1の実施例の場合と較べてより微細なパターンを形成できる。電子線の加速電圧としては例えば2kVとする。第1及び第2の実施例ではGaInPについて述べたが、一般にAlGaInPでもよく、また他の化合物混晶AlGaInAs, GaInPAs, GaAsSb等にも同様に本発明は適用される。また、第1、第2の実施例では分子線源として固体元素を用いた場合を示したが、トリエチルガリウム(TEGa), トリエチルインジウム(TEIn), フォスフィン(PH<sub>3</sub>)等の組合せのように有機金属蒸気や水素化合物を原料とした場合を第3の実施例となる。この場合、光照射

【0013】第4の実施例を図2に示す。波長680nmで発振する高出力ウィンドウレーザをレーザ光の射出方向と平行な側面よりみた模式図である。n型GaAs基板21の上にn-GaAsバッファ層を約1μmMBE法により積層させる。続いて、MBE法により、図中素子の両端のレーザ光射出面29から約30μm内側の領域を成長時光照射部30として、この部分にのみ光を照射し、その他の部分には光を照射せずに、順にn-

(Al<sub>0.7</sub>Ga<sub>0.3</sub>)<sub>0.5</sub>In<sub>0.5</sub>Pクラッド層23を約1μm、アンドープGa<sub>0.5</sub>In<sub>0.5</sub>P活性層24を約0.1μm、p-(Al<sub>0.7</sub>Ga<sub>0.3</sub>)<sub>0.5</sub>In<sub>0.5</sub>P25を約1μm積層する。具体的な手法としては、第1の実施例で示した方法をとる。ただし、ここでは成長温度を500℃、V/III比を10とすることにより、光照射部と非照射部のエネルギーギャップ差が30meV程度となるようにした。ひきつづいて厚さ約1μmのp-GaAsキャップ層を形成し、ウェーハ全体の厚さを100μmとする。さらに成長時光照射部30以外のp-GaAsキャップ層26の表面にのみSiO<sub>2</sub>絶縁膜31を形成し、その上にp-電極27を形成する。一方、n-GaAs基板21の裏面にはn-電極28を形成する。こうして成長時光照射部30にのみ電流を注入して励起領域32とし、レーザ光射出面29近傍端面から約30μm内側迄の領域を非励起領域33とする。このようにして、レーザ光射出面29近傍のみエネルギーギャップを、レーザ発振光の光子エネルギーよりも大きくすることにより端面付近の光吸収を減じたウィンドウ構造を形成する。このような半導体レーザは端面の光損傷の閾値が高いため、高信頼の高出力レーザとなる。このようにして形成した成長時光照射部の結晶品質は成長温度が低いにも拘らず優れている。また、ウィンドウ領域形成にあたり、不純物拡散等の方法を用いていないため、その素子製作の再現生および信頼生が高い。

【0014】第5の実施例として、第4の実施例において、非励起領域33を数100μm程度と長くし、かつ、長くした非励起領域上のp-電極27の部分と励起領域32上のp-電極27の部分と電気的に分離した光変調器・半導体レーザ集積素子を示す。この電気的に分離された領域を変調領域と名付ける。この変調領域に、電圧印加或いは電流印加することにより、半導体レーザ光出力の強度変調をする。また、変調領域に回折格子を設けると半導体レーザの発振波長を制御することができ、さらにこの領域の印加電圧を変えることにより、発振波長も可変にすることができる。励起領域及び非励起領域の形成法は、第4の実施例で述べたが如くすればよい。

【0015】第4及び第5の実施例において光照射の代わりに電子線を照射したものを第6及び第7の実施例とする。電子線照射部の成長方法としては、第2の実施例の方法をとる。既述の如く、電子線を用いると微細なパターンを形成できるので、第7の実施例において光変調領域に、電子線で回折格子を直接形成できるなど、さらなる利点をもつ。

【0016】第4乃至第7の実施例ではAlGaInP系より成る波長680nmの可視光半導体レーザにて説明したが、AlGaInAs系、GaInPAs系等他の材料系にも適用できる。

#### 【0017】

【発明の効果】このように、本発明の方法をとることにより、再現性・制御性よくかつ容易に低成長温度で高結晶品質の自然超格子ができる。また結晶面内に容易にかつ制御性よく自然超格子の形成領域と非形成領域を選択的に形成できる。さらに高信頼の高出力ウィンドウレーザ素子を容易に形成できると共に、光変調器・半導体レーザ集積素子が形成できる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施例であるMBE成長方法を示した説明図である。

【図2】本発明の第2の実施例であるMBE成長方法を示した説明図である。

【図3】本発明の第4の実施例により製作した素子の模式的側面図である。

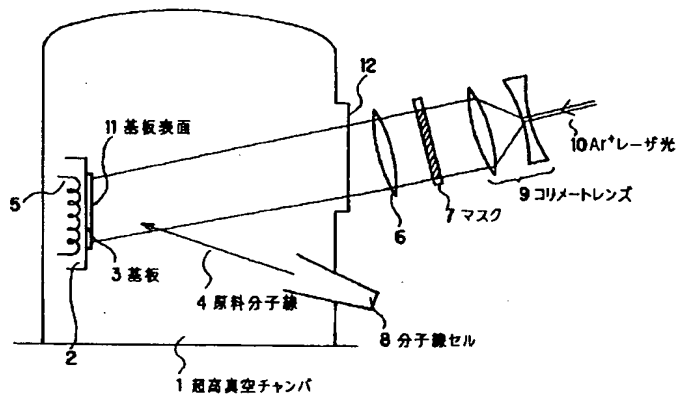
【図4】GaInP結晶のバンドギャップエネルギーと成長条件の関係を示す図である。

#### 【符号の説明】

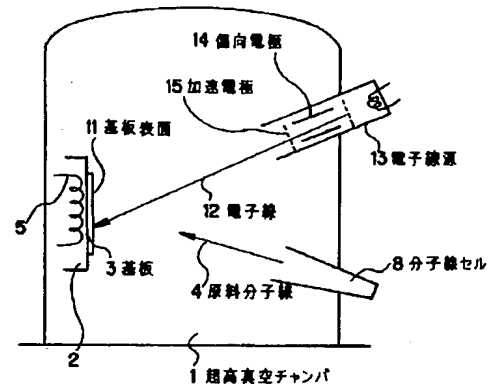
- 1 超高真空チャンバ
- 2 モリブデンブロック
- 3 基板
- 4 原料分子線
- 5 加熱ヒータ
- 6 レンズ
- 7 マスク
- 8 分視線セル

- |    |  |    |  |
|----|--|----|--|
| 9  | コリメートレンズ   | 24 | アンドープ $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ 活性層                             |
| 10 | $\text{Ar}^+$ レーザ光   | 25 | $\text{p}-(\text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ クラッド層 |
| 11 | 基板表面   | 26 | $\text{p-GaAs}$ キャップ層  |
| 12 | 光導入部の窓   | 27 | $\text{p}$ -電極   |
| 13 | 電子線源   | 28 | $\text{n}$ -電極   |
| 14 | 偏向電極   | 29 | レーザ光出射面  |
| 15 | 加速電極   | 30 | 成長時光照射部  |
| 21 | $\text{n-GaAs}$ 基板   | 31 | $\text{SiO}_2$ 膜   |
| 22 | $\text{n-GaAs}$ バッファ層  | 32 | 励起領域   |
| 23 | $\text{n}-(\text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ クラッド層 | 33 | 非励起領域  |

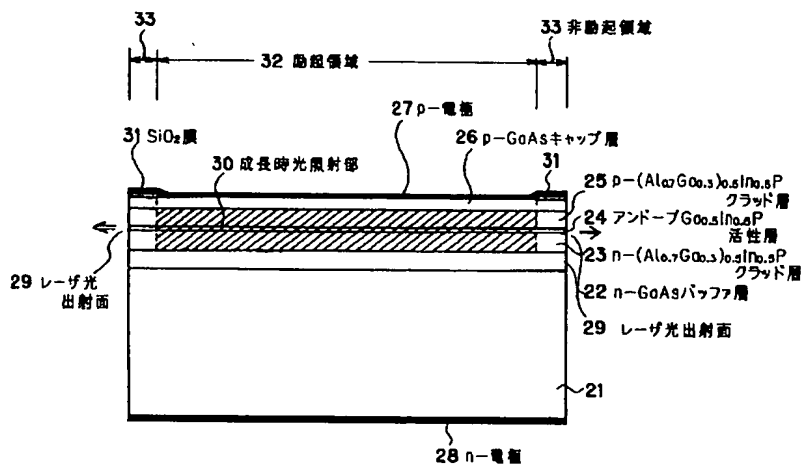
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

